



19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

12 Patentschrift
10 DE 30 13 827 C 2

51 Int. Cl.⁵:
C 08 L 75/16
C 08 G 18/67
C 09 D 175/16
C 09 J 175/16
G 02 B 6/255

21 Aktenzeichen: P 30 13 827.3-43
22 Anmeldetag: 10. 4. 80
43 Offenlegungstag: 30. 10. 80
45 Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 21. 1. 93

DE 30 13 827 C 2

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

30 Unionspriorität: 32 33 31
11.04.79 US 28966

73 Patentinhaber:
Minnesota Mining & Mfg. Co., Saint Paul, Minn., US

74 Vertreter:
Vossius, V., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Tauchner, P.,
Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Heunemann, D., Dipl.-Phys.
Dr.rer.nat.; Rauh, P., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.,
Pat.-Anwälte, 8000 München

72 Erfinder:
Newell, Richard Graydon; Wolf, Stephan Franklin,
Saint Paul, Minn., US

56 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht gezogene Druckschriften:
Textilbericht 1976, Referat T. 1905/76, betreffend
JP 10820/75

54 Durch Strahlung härtbare Masse

DE 30 13 827 C 2

Beschreibung

Die Vorteile von durch Strahlung härtbaren, insbesondere durch aktinisches Licht härtbaren, Massen, wie die Möglichkeit einer genauen Steuerung von Zeit und Ausmaß der Härtung, die erhöhte Lagerfähigkeit und die Verwendbarkeit als unverdünnte (d. h. 100%) Feststoffe, hat beträchtliches Interesse an der Entwicklung solcher Massen geweckt. Durch die vorliegende Erfindung wird eine neue durch Strahlung härtbare Masse zur Verfügung gestellt, die sich insbesondere für spezielle Verwendungszwecke, beispielsweise zur Verbindung von elektro-optischen Komponenten, sowie als Schutzbeschichtung eignet.

Gegenstand der Erfindung ist die Masse gemäß Anspruch 1.

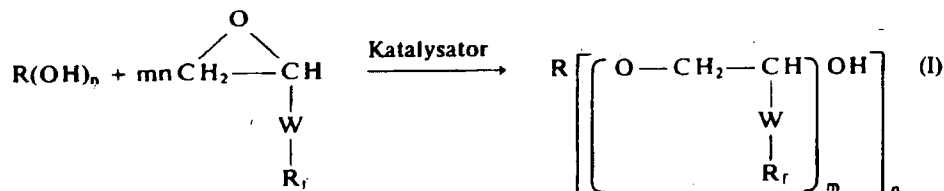
Die erfindungsgemäßen fluorkohlenstoffsubstituierten Polyätherurethanacrylate (nachstehend der Kürze halber als Fluorkohlenstoffätheracrylate bezeichnet) sind härtbar, d. h. polymerisierbar, in Gegenwart von Katalysatoren oder Initiatoren, die unter dem Einfluß von Strahlung, wie aktinischem Licht oder Infrarotstrahlen (Wärme) freie Radikale freisetzen oder erzeugen. Freie Radikale können in dem System durch thermische oder durch Licht verursachte Zersetzung bekannter radikalischer Initiatoren, wie Peroxide, erzeugt werden. Die erfindungsgemäßen Verbindungen sind auch durch Bestrahlung mit Elektronen, sogar bei vollständiger Abwesenheit eines Initiators härtbar. Die Bezeichnung "aktinisches Licht" bedeutet Strahlung, die in der Lage ist, chemische Veränderungen hervorzurufen.

Die erfindungsgemäße härtbare Masse kann als nicht klebriger Schutzüberzug verwendet werden. Außerdem ist die gehärtete Masse gut zur Verwendung für Klebstoffe bei Anwendungsgebieten geeignet, in denen optische Durchlässigkeit erforderlich ist, da sie eine optische Durchlässigkeit von mindestens 95% und einen niedrigen Brechungsindex aufweist. Diese Verwendbarkeit zum Verbinden von Lichtleitern und elektrooptischen Elementen ist Gegenstand einer gleichzeitig eingereichten Patentanmeldung, auf die hiermit Bezug genommen wird.

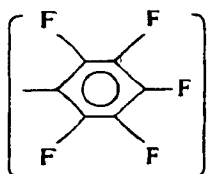
Die erfindungsgemäßen fluorkohlenstoffsubstituierten Polyätherurethanacrylate können im allgemeinen nach bekannten Verfahren hergestellt werden. Ein Herstellungsverfahren wird nachstehend erläutert:

1. Herstellung eines fluorkohlenstoffsubstituierten Polyätheralkohols (nachstehend als Fluorkohlenstoffalkohol oder Fluorkohlenstoffpolyol bezeichnet)

Ein fluorkohlenstoffsubstituierter (die Substituierung entspricht dem Rest $-W-R_f$ im Endprodukt) Polyätheralkohol wird durch ringöffnende Additionspolymerisation eines fluorkohlenstoffsubstituierten Epoxids mit einer hydroxylgruppenhaltigen Verbindung, die n Hydroxylgruppen enthält, hergestellt. Diese Umsetzung kann durch nachstehendes Reaktionsschema I wiedergegeben werden:



In den Formeln des vorstehenden Reaktionsschemas I bedeutet R_f einen anhängenden einwertigen stark fluorierten aliphatischen Aryl- oder Alkylrest. Der Begriff "anhängend" bedeutet, daß der Rest kein Teil des Kohlenstoff-Grundgerüsts ist, daß er also nicht zur Kette gehört. "Stark fluoriert" bedeutet, daß im allgemeinen 35 bis 85, vorzugsweise 50 bis 77, Gewichtsprozent des Fluorkohlenstoffrestes Fluoratome darstellen, wobei mindestens 75% der nicht zur Kette gehörenden Kohlenstoffvalenzen an Fluoratome gebunden sind. Der Wert für die Gewichtsprozent der Fluoratome in den vorzugsweise gesättigten anhängenden Fluorkohlenstoffresten wird durch Division des gesamten Atomgewichts des Restes durch das gesamte Atomgewicht der in den Resten vorhandenen Fluoratome ermittelt. Beispielsweise enthält der Rest $-CF_3$ 82,6 Gewichtsprozent Fluor. Falls der Rest R_f mehrere Kohlenstoffatome in einer Kette enthält, kann diese unverzweigt, verzweigt oder cyclisch sein; vorzugsweise ist sie unverzweigt. Eine solche Kohlenstoffkette kann durch zweiwertige Sauerstoff- oder dreiwertige Stickstoffatome unterbrochen sein, die jeweils nur an Kohlenstoffatome gebunden sind. Falls solche Heteroatome anwesend sind, enthält die Kohlenstoffkette jedoch vorzugsweise höchstens eines dieser Heteroatome auf jeweils zwei Kohlenstoffatome. An Kohlenstoff gebundene Wasserstoff-, Brom- oder Chloratome können ebenfalls enthalten sein; vorzugsweise ist jedoch höchstens eines dieser Atome pro jeweils zwei Kohlenstoffatome in der Kette vorhanden. Die nicht zum Gerüst gehörenden Valenzbindungen sind deshalb vorzugsweise Kohlenstoff-Fluor-Bindungen. Dies heißt, daß der Rest R_f vorzugsweise perfluoriert ist. Die Gesamtzahl der Kohlenstoffatome im Rest R_f kann in einem verhältnismäßig breiten Bereich liegen und beispielsweise 1 bis 18, vorzugsweise 1 bis 12, betragen. Falls der Rest R_f ein cyclischer Rest ist oder einen solchen enthält, dann besteht diese Einheit vorzugsweise aus 5 oder 6 Ringatomen, von denen 1 oder 2 Heteroatome, wie Sauerstoff- und/oder Stickstoffatome sein können. Falls R_f einen Arylrest bedeutet, so enthält dieser ein oder zwei Ringe. Falls R_f einen aromatischen Rest darstellt, kann dieser mit niederen Alkylresten, d. h. mit Alkylresten mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, substituiert sein. Beispiele für solche Arylreste sind die Perfluorphenyl-



4-Trifluormethylphenyl- und Perfluornaphthylgruppe. Der Rest R_f enthält ferner vorzugsweise keine olefinischen oder anderen ungesättigten Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen, er ist also ein gesättigter aliphatischer oder heterocyclischer Rest. Bevorzugte Beispiele für geeignete Reste R_f sind fluoriierte Alkylreste, wie $-\text{CF}_3$ oder $-\text{C}_8\text{F}_{17}$ und Alkoxyalkylreste, wie CF_3OCF_2- , wobei die perfluorierten unverzweigten Alkylreste der allgemeinen Formel $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$ mit n im Wert von 1 bis 12 bevorzugt sind.

In den Formeln des Reaktionsschemas I bedeutet W einen Brückenrest mit einer Valenz von zwei und stellt vorzugsweise eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Einfachbindung oder einen der Reste

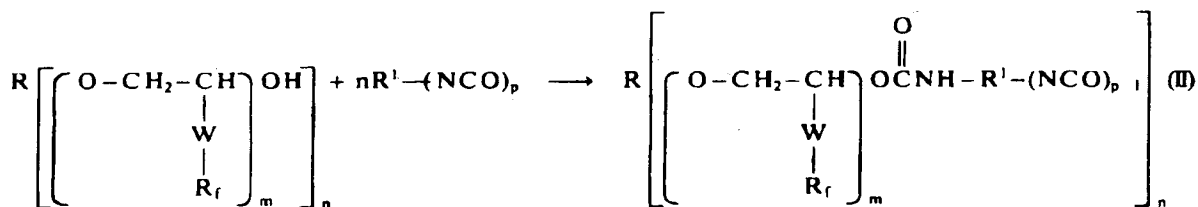


dar. Der Rest $-\text{W}-R_f$ wird als "anhängender Fluorkohlenstoffsubstituent" oder als "stark fluorierter Fluorkohlenstoffsubstituent" bezeichnet. Die letztgenannte Bezeichnung wird vor allem benutzt, wenn sowohl $-\text{W}-R_f$ als auch $-\text{R}_f$ stark fluoriert sind.

Für die Umsetzung nach dem Reaktionsschema I kann beispielsweise eine Lewisäure, die gegebenenfalls mit einer Organozinnverbindung modifiziert ist, als Katalysator verwendet werden. Im allgemeinen kann die Umsetzung ohne Lösungsmittel bei einer Temperatur von etwa 25 bis 150°C durchgeführt werden. Bei der Umsetzung wird der Fluorkohlenstoffsubstituent des Epoxids (der Rest $-\text{W}-R_f$ im Reaktionsschema I) der anhängende Fluorkohlenstoffsubstituent des erfindungsgemäßen Polyätherurethanacrylates. Bei diesem Herstellungsverfahren wird die Art des Fluorkohlenstoffsubstituenten des Endproduktes also durch die in der ersten Stufe umgesetzten Verbindungen bestimmt.

II. Herstellung eines fluorkohlenstoffsubstituierten Polyäthers mit Isocyanat-Endgruppen

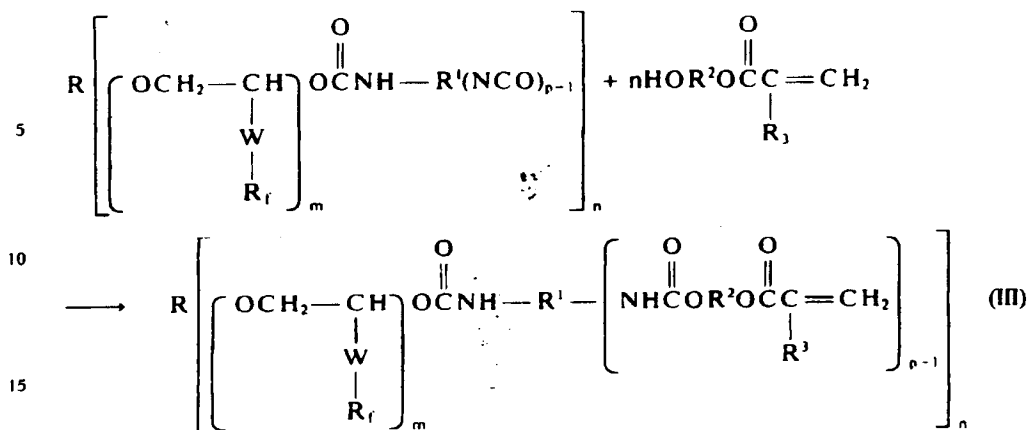
Die nach dem Reaktionsschema I erhaltene Verbindung wird mit einem organischen Polyisocyanat $\text{R}^1(\text{NCO})_p$, in dem p einen Wert von 2 bis 4 hat, gemäß folgendem Reaktionsschema II umgesetzt:



Die Umsetzung gemäß Reaktionsschema II wird nachstehend erläutert.

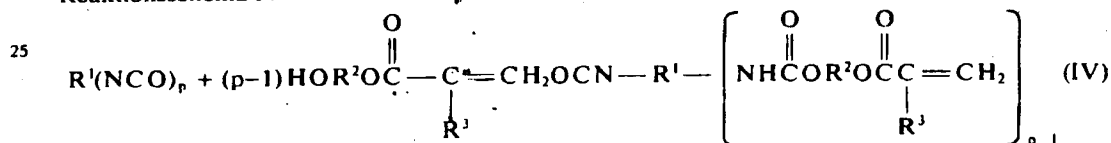
III. Herstellung der Fluorkohlenstoffacrylate

Die neuen fluorkohlenstoffsubstituierten Polyätherurethanacrylate werden durch Umsetzung des gemäß Reaktionsschema II erhaltenen Produktes mit einem Hydroxyalkylacrylat gemäß nachstehendem Reaktionsschema III hergestellt:

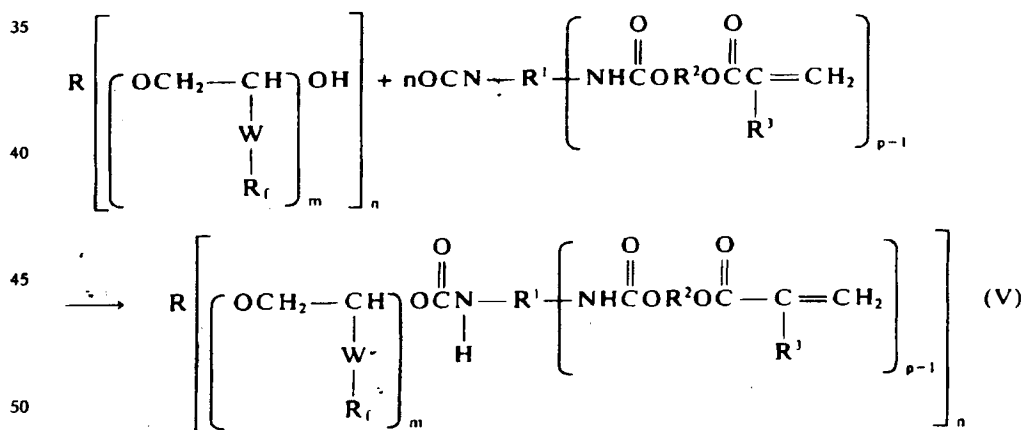


In den Formeln der Reaktionsschemata I, II und III haben die Reste R, R_f, R¹, R², R³, m, n, p und W die vorstehend angegebene Bedeutung.

Gemäß einem weiteren Verfahren können die Fluorkohlenstoffacrylate der Erfindung auch durch Umsetzung eines Hydroxyalkylacrylates mit einem organischen Diisocyanat zu einem Polyisocyanatoalkylacrylat gemäß Reaktionsschema IV



30 und anschließende Umsetzung des dabei erhaltenen Produktes mit einem fluorkohlenstoffsubstituierten Polyätheralkohol, wie dem gemäß Reaktionsschema I erhaltenen Produkt, hergestellt werden. Diese Umsetzung wird durch nachstehendes Reaktionsschema V wiedergegeben:



In den Reaktionsschemata IV und V haben alle Reste die vorstehend angegebene Bedeutung.

Die fluorkohlenstoffsubstituierten Polyätheralkohole gemäß Reaktionsschema I können durch Copolymerisation des Fluorkohlenstoff-Epoxids mit mindestens einem Oxacycloalkan, das gegebenenfalls Fluoratome als Substituenten enthalten kann, modifiziert werden. Die Oxacycloalkane (cyclische Äther) sind cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe mit mindestens einem Sauerstoffatom in dem aliphatischen Ring. Oxacycloalkane polymerisieren unter Ringöffnung zu Polyäthern. Besonders geeignete Oxacycloalkane sind die als Oxirane, Oxethane und Oxolane bekannten, zwei, drei und vier Kohlenstoffatome enthaltenden Verbindungen, die zusammen mit einem Sauerstoffatom, 3-, 4- und 5gliedrige Ringe ergeben. Die fluorkohlenstoffsubstituierten Polyätheralkohole im Reaktionsschema I können mit höchstens etwa 80 Gewichtsprozent Oxacycloalkane, die keine Fluoratome enthalten, modifiziert werden.

Der selektive Einbau von Oxacycloalkanen in die Fluorpolyätherurethanacrylate stellt ein Verfahren zur Steuerung der optischen Eigenschaften des Endpolymerisates dar. Beispielsweise erhöht eine Verminderung des Fluorgehaltes des Polymerisates durch Vergrößerung der Menge an Oxacycloalkanen in der Polyätherkette im allgemeinen deren Brechungsindex.

Geeignete hydroxylgruppenhaltige Verbindungen, die als Initiatoren im Reaktionsschema I verwendet werden können, enthalten vorzugsweise 1 bis 6 Hydroxylgruppen. Zu diesen Verbindungen gehören Wasser und

monomere oder polymere aliphatische Alkohole mit 1 bis 18 oder mehr Kohlenstoffatomen. Beispiele für derartige aliphatische Alkohole sind Methanol, Äthanol, 2-Chloräthanol, Isopropanol, Octanol-1, Dodecanol, Cyclohexanol, Äthylenglykol, Propylenglykol, 1,3-Butandiol, 3,4-Dibrom-1,4-butandiol, 1,4-Butandiol, Neopentylglykol, 1,6-Hexandiol, 1,4-Cyclohexandiol, 1,4-Cyclohexandimethanol, 2-(2-Hydroxyäthoxy)-äthanol, 2-[2-(Hydroxyäthoxy)-äthoxy]-äthanol, 2-[2-[2-(Hydroxyäthoxy)-äthoxy]-äthoxy]-äthanol, 3-(3-Hydroxypropoxy)-propanol, Glycerin, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Dipentaerythrit, Sorbit, 1,1,4,4-Tetrahydroperfluortetramethylenglykol, 1,1,5,5-Tetrahydroperfluoropentamethylenglykol und 1,1,6,6-Tetrahydroperfluorhexamethylenglykol sowie die in der US-PS 33 18 960 beschriebenen monomeren Alkohole. Bevorzugte hydroxylgruppenhaltige Verbindungen zur Verwendung als Initiatoren sind die kurzkettigen aliphatischen endständigen Diöle mit 4 bis 6 Methylengruppen, wie 1,6-Hexandiol und 1,4-Butandiol.

Zur Verwendung in vorliegender Erfindung geeignete polymere aliphatische Alkohole enthalten im allgemeinen nur Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Sauerstoffatome und weisen 1 bis 6 Hydroxylgruppen auf. Die Hydroxylgruppen können primär oder sekundär sein und sollen im allgemeinen in einer Anzahl von etwa 1 pro 1000 Molekulargewichtseinheiten vorhanden sein, d. h., ein Hydroxyläquivalentgewicht von höchstens 1000 ist bevorzugt. Polymere aliphatische Alkohole mit einem Hydroxyläquivalentgewicht über etwa 1000 ergeben im allgemeinen Polyätherurethanacrylate mit einem Fluorgehalt, der zu niedrig ist, um die vorteilhaften Eigenschaften der erfindungsgemäßen Verbindungen zur Geltung zu bringen. Polymere Diöle und Triöle mit einem Molekulargewicht von höchstens etwa 2000 (entsprechend einem Hydroxyläquivalent von 670 bzw. 1000 bei Triölen bzw. Diölen) stellen eine bevorzugte Klasse von polymeren aliphatischen Alkoholen dar.

Weitere geeignete polymere aliphatische Alkohole sind Polyesterpolyole, wie die in der US-PS 31 69 945 beschriebenen Lactonpolyester (insbesondere die Polyester mit mindestens zwei endständigen Hydroxylgruppen, die bei der Umsetzung von ϵ -Caprolacton und einem Polyol entstehen), die in der US-PS 36 41 199 beschriebenen Polyester-Kondensationspolymerisate mit endständigen Hydroxylgruppen, die in der US-PS 34 57 326 beschrieben, im wesentlichen linearen gesättigten Polyester mit endständigen Hydroxylgruppen, die in der US-PS 39 31 117 beschriebenen hydroxylgruppenhaltigen Polyester und die in der US-PS 39 60 572 beschriebenen Blockpolymerisate aus Polyäthern und Polyestern mit endständigen Hydroxylgruppen. Zu den geeigneten Polyäther-Blockpolymerisaten gehören ferner die in der US-PS 36 41 199 beschriebenen Polyäther-Kondensationspolymerisate mit endständigen Hydroxylgruppen, die in der US-PS 34 57 326 beschriebenen im wesentlichen linearen gesättigten Polyäther mit endständigen Hydroxylgruppen, die in den US-PS 34 99 852, 36 97 485 und 37 11 444 beschriebenen Polyalkylenätherpolyolen und die in der US-PS 38 50 770 beschriebenen Polyäthylenglykole und Polypropylenglykole. Zu den geeigneten Polyolefinpolyolen gehören die in der US-PS 36 78 014 beschriebenen sowie die aus J. Polymer Science, Part A-1, Vol. 5 (1967), S. 2693, bekannten α,ω -Diöle aus Äthylen. Besonders geeignet sind die technischen Caprolactonpolyole mit der Bezeichnung "NIX", wie PCP-0200, PCP-0210, PCP-0230 und PCP-0300; vgl. technical bulletin F42464 der Union Carbide Corp.

Weitere geeignete hydroxylgruppenhaltige Verbindungen, die bei der Umsetzung gemäß Reaktionsschema I als Initiatoren verwendet werden können, sind Polysiloxanpolyole, wie die in den US-PS 40 98 742 und 38 86 865 beschriebenen Diorganopolysiloxane mit endständigen Hydroxylgruppen und die in den US-PS 35 77 264, 39 76 676 und 40 13 698 beschriebenen Siloxane mit einer reaktiven funktionellen Hydroxylgruppe an mindestens zwei ihrer Siliciumatome.

Geeignete epoxidhaltige Verbindungen mit anhängenden stark fluorierten Fluorkohlenstoffsubstituenten (die zu dem Rest $-W-R_f$ im Endpolymerisat werden) sind die fluoraliphatischen Glycidylätherverbindungen einschließlich der Perfluoralkylglycidyläther, wie Perfluorisopropylglycidyläther, dessen Herstellung in der US-PS 33 61 685 beschrieben ist; die 1,1-Trihydrofluoralkylglycidyläther, wie der 1,1,3-Trihydrotetrafluoräthylglycidyläther, dessen Herstellung in der US-PS 34 17 035 beschrieben ist, die 1,1-Dihydroperfluoralkylglycidyläther, wie der 1,1-Dihydrotrifluoräthylglycidyläther, 1,1-Dihydropentafluorpropylglycidyläther, 1,1-Dihydroheptafluorbutylglycidyläther, 1,1-Dihydropentadecafluorooctylglycidyläther, 1,1-Dihydroheptadecafluornonylglycidyläther und andere verwandte Verbindungen, deren Herstellung in der US-PS 35 91 547 beschrieben ist, und die Glycidylperfluoralkanoate, wie Glycidylperfluoracetat, Glycidylperfluorpropionat, Glycidylperfluorbutyrat und Glycidylperfluorooctat, die durch Veresterung von Glycerin und der entsprechenden Perfluorcarbonsäure hergestellt werden, sowie die Glycidyläther von fluorierten Phenolen, wie Perfluorphenylglycidyläther und Perfluormethylphenylglycidyläther.

Beispiele für oxaheterocyclische Verbindungen, die mit den fluorkohlenstoffsubstituierten Epoxiden zur Herstellung der Fluorkohlenstoffalkohole und -polyole copolymerisiert werden können, sind Äthylenoxid, alkylen-substituierte Äthylenoxide, wie Propylenoxid, Epichlorhydrin, Butylenoxid, alkenylsubstituierte Äthylenoxide, wie Butenyloxid, arylsubstituierte Äthylenoxide, wie Styroloxid, Benzyläthylenoxid, Glycidyläther, wie Methylglycidyläther, Butylglycidyläther, Phenylglycidyläther, 3-Phenylpropylglycidyläther, Cyclohexylglycidyläther, Cycloalkyloxide, wie Cyclohexenoxid, Cyclopentenoxid und Limonenoxid, Oxetane, wie Oxetan und 2,2-Dimethylloxetan, und Oxolane, wie Tetrahydrofuran. Weitere geeignete copolymerisierbare Epoxide und Glycidyläther sind in der US-PS 34 17 035 beschrieben.

Bevorzugte Katalysatoren zur Herstellung der Fluorkohlenstoffalkohole und Polyole gemäß Reaktionsschema I sind Katalysatorsysteme, die enthalten:

- (1) eine fluorierte Säure, nämlich ein Bis-(fluoriertes aliphatisches Sulfonyl)-alkan oder eine fluorierte aliphatische Sulfonsäure, sowie eine Lewis-Säure der allgemeinen Formel H_aXF_{b+a} , in der X ein Aluminium-, Bor-, Phosphor-, Arsen-, Zinn- oder Antimonatom darstellt, b die höchste Oxidationsstufe von X bedeutet und a einen Wert von 0 oder 1 besitzt, und
- (2) eine mehrwertige Zinnverbindung, gemäß DE-OS 29 19 834. Zahlreiche andere Katalysatoren eignen sich ebenfalls zur Herstellung der Fluorkohlenstoffalkohole durch kationische Polymerisation. Geeignete

Lewis-Säuren-Katalysatoren sind in den US-PS 32 69 961, 38 50 856, 39 10 878, 39 10 879 und 39 80 579 beschrieben. Geeignete Aluminiumalkoholat-Katalysatoren sind in der US-PS 33 18 960 beschrieben, und die Verwendung von Diäthylzink zur Polymerisation von Glycidyläthern ist in der US-PS 33 61 685 offenbart.

Die Fluorkohlenstoffalkohole werden gemäß Reaktionsschema I durch Umsetzung von 1 bis 20 Moläquivalenten der Fluorkohlenstoff-Epoxyverbindung mit einem Hydroxyläquivalent des hydroxylgruppenhaltigen Initiators hergestellt. Die für die Umsetzung erforderliche Temperatur und Zeit hängt von den jeweiligen Umsetzungsteilnehmern und den verwendeten Mengen sowie von Art und Menge des eingesetzten Katalysators ab. Im allgemeinen genügen Temperaturen von etwa 20 bis 200°C und Reaktionszeiten bis 24 Stunden für die Umsetzung. Die Katalysatorkonzentration bei dem bevorzugten Gemisch aus fluorierter Säure und organischer Zinnverbindung beträgt etwa 0,1 bis 1% der Gesamtmasse der Umsetzungsteilnehmer. Im allgemeinen ist die für die Umsetzung erforderliche Temperatur um so niedriger und die Reaktionszeit um so kürzer, je höher die Katalysatorkonzentration ist. Zur Erleichterung der Umsetzung kann ein inertes organisches Lösungsmittel, wie Dichlormethan oder Chloroform verwendet werden.

Für die Herstellung der Fluorkohlenstoffacrylate geeignete Polyisocyanate können aliphatisch, cycloaliphatisch oder aromatisch sein. Beispiele für geeignete Diisocyanate sind in den US-PS 36 41 199, 37 00 643 und 39 60 572 beschrieben. Bevorzugt sind die cycloaliphatischen und aromatischen Diisocyanate, insbesondere Isophorondiisocyanat und Toluoldiisocyanat (Toluol-2,4-diisocyanat).

Eine beispielhafte Aufzählung von Hydroxyalkylacrylaten, die sich zur Herstellung der Polyätherurethanacrylate eignen, ist in der US-PS 35 77 262 enthalten. Andere geeignete Verbindungen sind Hydroxyalkylpolyacrylate, wie Trimethylolpropan-diäcrylat und Pentaerythrittriäcrylat.

Die Umsetzung von Fluorkohlenstoffalkohol, Diisocyanat und Hydroxyalkylacrylat zur Herstellung des Polyätherurethanacrylats gemäß Reaktionsschema II und III oder IV und V wird in aufeinanderfolgenden Stufen bei Temperaturen von etwa 20 bis 100°C in einer Zeit von etwa 10 Minuten bis einige Stunden durchgeführt, die ausreicht, um die Umsetzung herbeizuführen. Vorzugsweise wird zur Beschleunigung der Umsetzung ein zinnhaltiger Katalysator wie Diphenyldibutylzinndilaurat, verwendet. Andere geeignete Katalysatoren sind Verbindungen mit tertiären Aminogruppen und Titanverbindungen. Im allgemeinen wird der Katalysator in einer Menge von etwa 0,01 bis 1,5% der Gesamtmasse der Umsetzungsteilnehmer verwendet.

Je nach der beabsichtigten Verwendung des Fluorkohlenstoffacrylates können verschiedene Stoffe, wie Härtungskatalysatoren, Füllstoffe, Streckmittel, Pigmente und Farbstoffe, zugesetzt werden.

Verdünnende Monomere werden den fluorkohlenstoffsubstituierten Polyätherurethanacrylaten der Erfindung zur Verminderung ihrer Viskosität und Erhöhung oder Verminderung ihrer Härtungsgeschwindigkeit zugesetzt. Solche verdünnenden Monomeren können in Mengen bis zum Zweifachen oder mehr der Masse des Polyätherurethanacrylats verwendet werden. Als verdünnende Monomere eignen sich alle olefinisch ungesättigten Monomeren, die mit dem erfindungsgemäßen Polyätherurethanacrylat verträglich und copolymerisierbar sind. Zu den geeigneten olefinisch ungesättigten Monomeren zählen Acrylsäure, Acrylate und Acrylester, wie Methacrylsäuremethylester, Acrylsäureäthylester, Acrylsäure-2-äthylhexylester, Acrylsäurecyclohexylester, ferner Styrol und seine Derivate, wie 2-Chlorstyrol und 2,4-Dichlorstyrol, Acrylamid, Acrylnitril, Acrylsäure-tert.-butylester, Acrylsäuremethylester, Acrylsäurebutylester, Methacrylsäure-2-(N-butylcarbamyloxy)-äthylester und Methacrylsäure-2-(N-äthylcarbamyloxy)-äthylester, sowie N-Vinyl-2-pyrrolidon. Besonders bevorzugte verdünnende Monomere sind Acrylsäure und Methacrylsäureester von 1,1-Dihydroperfluoralkanolen, wie Acrylsäure-2,2,2-trifluoräthylester, Methacrylsäure-1,1-dihydroperfluorpropylester, Acrylsäure-1,1-dihydroperfluorbutylester und Methacrylsäure-1,1-dihydroperfluoroctylester. Andere verdünnende Monomere können der erfindungsgemäßen Masse zur Erhöhung der Vernetzungsdichte einverleibt werden. Hierzu gehören 1,4-Butylen-dimethacrylat oder -acrylat, 1,1,6,6-Tetrahydroperfluorhexandioldiacrylat, Äthylendimethacrylat, Glycerindiacrylat oder -methacrylat, Glycerintriacrylat oder -trimethacrylat, Pentaerythrittriäcrylat oder -trimethacrylat, Diallylphthalat, Dipentaerythritpentaacrylat, Neopentylglykoltriäcrylat und 1,3,5-Tri-(2-methacryloxy-äthyl)-s-triazin.

Geeignete Katalysatoren oder Initiatoren für die Polymerisation (Härtung) der erfindungsgemäßen Massen sind Katalysatoren, die bei Einwirkung von Energie in Form von Strahlung, wie Wärme, aktinisches Licht oder Elektronenstrahlen, freie Radikale freisetzen oder erzeugen. Solche Katalysatoren sind bekannt und häufig im Zusammenhang mit Polymerisationsverfahren beschrieben; vgl. Kapitel II des Buches "Photochemistry" von Calvert und Pitts, John Wiley & Sons (1966).

Beispiele für radikalische Katalysatoren sind die üblichen durch Wärme aktivierbaren Katalysatoren, wie organische Peroxide und organische Hydroperoxide, beispielsweise Benzoylperoxid, tert.-Butylperbenzoat, Cumolhydroperoxid und Azobisisobutyronitril. Die bevorzugten Katalysatoren sind Photopolymerisationsinitiatoren, die die Polymerisation bei Bestrahlung der Masse erleichtern. Zu diesen Initiatoren gehören Acyloin und dessen Derivate, wie Benzoin, Benzoinmethylläther, Benzoinäthylläther, Benzoinisopropylläther, Benzoinisobutyläther und α -Methylbenzoin, Diketone, wie Benzyl- und Diacetyl, organische Sulfide, wie Diphenylmonosulfid, Diphenyldisulfid, Decylphenylsulfid und Tetramethylthiurammonosulfid, S-Acyldithiocarbamate, wie S-Benzoyl-N,N-dimethyldithiocarbamat, Phenone, wie Acetophenon, α,α,α -Tribromacetophenon, α,α -Diäthoxyacetophenon und o-Nitro- α,α,α -tribromacetophenon, Benzophenone, Benzophenone und p,p'-Tetramethyldiaminobenzophenon, Sulfonylhalogenide, wie p-Toluolsulfonylchlorid, 1-Naphthalinsulfonylchlorid, 2-Naphthalinsulfonylchlorid, 1,3-Benzoldisulfonylchlorid, 2,4-Dinitrobenzolsulfonylbromid und p-Acetamidobenzolsulfonylchlorid. Der Initiator wird normalerweise in einer Menge von etwa 0,01 bis 5 Gewichtsprozent der gesamten polymerisierbaren Masse verwendet. Bei einer geringeren Menge als 0,01 Gewichtsprozent wird die Polymerisationsgeschwindigkeit sehr niedrig. Wenn der Initiator dagegen in größerer Menge als etwa 5 Gewichtsprozent verwen-

det wird, kann keine entsprechend verbesserte Wirksamkeit erwartet werden. Vorzugsweise werden etwa 0,25 bis 1,0 Gewichtsprozent Initiator in der polymerisierbaren Masse verwendet. Ein Katalysator ist nicht erforderlich, wenn die Härtung der erfindungsgemäßen Masse nach bestimmten Härtungsverfahren, bei Bestrahlung mit Elektronen, vorgenommen wird.

Die Beispiele erläutern die Erfindung. Alle Teileangaben in den Beispielen beziehen sich auf das Gewicht, soweit nichts anderes angegeben ist. In den Beispielen werden die Polyätherpolyole mit anhängenden Fluorkohlenstoffresten nach folgendem allgemeinen Verfahren hergestellt:

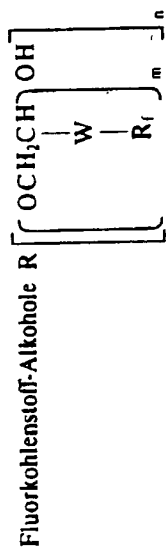
Zur Herstellung der Fluorkohlenstoffalkohole wird ein mit einem Rührer, Thermometer und Tropftrichter ausgerüsteter Umsetzungskolben verwendet, der während der Umsetzung frei von Feuchtigkeit gehalten wird. Bei jedem Ansatz wird die Hydroxylgruppenhaltige Verbindung (im allgemeinen etwa 0,1 Mol) und 0,3 Gewichtsprozent eines Katalysatorsystems aus Bis-(trifluormethylsulfonyl)-phenylmethan ($(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{CHC}_6\text{H}_5$) und Dibutyldiphenylzinn, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Sn}$, in den Kolben eingespeist und unter Rühren auf 80°C erhitzt. Sodann werden das Fluorkohlenstoff-Epoxid und gegebenenfalls ein copolymerisierbares Oxacycloalkan, beispielsweise ein Oxiran, Oxetan oder Oxolan, das keine Fluoratome enthält, im Verlauf von 0,5 bis 1 Stunde unter Rühren und Erwärmung in den Kolben getropft. Das erhaltene Gemisch wird bei Normaldruck und einer Temperatur von 50 bis 125°C gerührt, bis die Umsetzung im wesentlichen abgeschlossen ist. Die dafür benötigte Zeit beträgt im allgemeinen 8 bis 24 Stunden. Sodann wird die umgesetzte Masse unter einem Druck von etwa 0,5 Torr ausreichende Zeit auf etwa 80°C erhitzt, um flüchtige Bestandteile zu entfernen. Das Molverhältnis von Initiator (Hydroxylverbindung) zu Fluorkohlenstoff-Epoxid und gegebenenfalls Oxacycloalkan wird geändert, um das Hydroxyläquivalent des erhaltenen Fluorkohlenstoffalkohols zu regeln.

Beispiele 1 bis 21

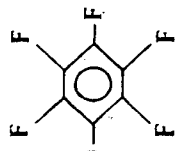

Nach dem vorstehend beschriebenen allgemeinen Verfahren werden verschiedene Fluorkohlenstoffalkohole hergestellt. In nachstehender Tabelle I sind die eingesetzten Initiatoralkohole, Fluorkohlenstoff-Epoxide, Molverhältnisse von Alkohol zu Epoxid, Umsetzungstemperatur und Molverhältnis von Bis-(trifluormethylsulfonyl)-phenylmethan (im Handel als Phenyldisulfon oder ΦDS bezeichnet) zu Dibutyldiphenylzinn im Katalysatorsystem angegeben. Ebenfalls angegeben sind die prozentuale Epoxidumwandlung, das Hydroxyläquivalentgewicht, die Polydispersität ($p =$ das Verhältnis des Massenmittels zum Zahlenmittel des Molekulargewichts) und die Werte von m und n in der allgemeinen Formel des erhaltenen Alkohols. Schließlich sind in Tabelle I auch die Glasübergangstemperatur T_g , der Schmelzpunkt T_m und der Brechungsindex der erhaltenen Fluorkohlenstoffalkohole angegeben.

Die Polydispersität wird durch Gelpermeationschromatographie unter Verwendung eines Chromatographen von Waters Associates mit einer Microstyrogelsäule bestimmt. Die Hydroxyläquivalentgewichte werden durch Umsetzung der Hydroxylgruppe mit Phenylisocyanat, Zusätzen eines Amins zur Entfernung von überschüssigem Phenylisocyanat und Titrieren des überschüssigen Amins mit verdünnter Salzsäure erhalten. Der Wert für m wird aus dem Hydroxyläquivalentgewicht berechnet. Die Werte für T_g und T_m werden durch Differential-Thermoanalyse gemessen. (Unter Verwendung des Differential-Thermoanalysegerätes 900 DTA mit der Gebrauchsanleitung von E. I. DuPont de Nemours und Company). Die Brechungsindizes werden auf einem Refraktometer von Carl Zeiss bestimmt.

Tabelle I



| Beisp. Nr. | Initiator Alkohol, R(OH) _n | W-R _f | Aus- gangs- Molver- hältnis Alkohol/ Epoxid | Reaktions- temp., °C | Epoxid- Umwand- lung | m | n | Hydroxyl- Äquivalent- gewicht | T _g , °C | T _m , °C | Index n _D ²⁰ | Verhältnis von Φ DS zu Φ ₂ Bu ₂ Sn ³⁾ |
|---------------|--|--|--|-------------------------------|----------------------------|-----|---|-------------------------------------|---------------------|-------------------------|---------------------------------------|---|
| 1 | 1,6-Hexandiol | —CH ₂ OCH ₂ C ₇ F ₁₅ | 1/2 | 80-100 | 99,8 | 1,0 | 3 | 524 | 1,04 | -62 bis -55 | 1,365 | 1/1 |
| 2 | 1,6-Hexandiol | —CH ₂ OCH ₂ C ₇ F ₁₅ | 1/4 | 75 | 99,8 | 2,0 | 2 | 970 | 1,05 | -54 bis -43 | 1,356 | 1/1 |
| 3 | 1,6-Hexandiol | —CH ₂ OCH ₂ C ₇ F ₁₅ | 1/5,6 | 80 | 94,5 | 2,6 | 2 | 1220 | 1,06 | -44 bis -34 | — | 1/1 |
| 4 | 1,6-Hexandiol | —CH ₂ OCH ₂ C ₇ F ₁₅ | 1/12 | 75 | 88 | 5,3 | 2 | 2070 | 1,12 | -33 bis -23 | 1,3517 | 1/1 |
| 5 | 1,6-Hexandiol | —CH ₂ OCH ₂ C ₇ F ₁₅ | 1/20 | 75 | 69 | 6,9 | 2 | 3200 | 1,11 | -28 bis -15 | 1,3502 | 1/1 |
| 6 | 1,4-Butandiol | —CH ₂ OCH ₂ C ₇ F ₁₅ | 1/4 | 80 | 100 | 2,1 | 2 | 987 | 1,05 | -53 bis -35 | 1,3549 | 1/1 |
| 7 | Tetraäthylenglykol | —CH ₂ OCH ₂ C ₇ F ₁₅ | 1/3,8 | 90 | 97,3 | 1,6 | 2 | 847 | 1,11 | -51 bis -43 | 1,360 | 1/1,5 |
| 8 | 1,4-Cyclohexan- dimethanol | —CH ₂ OCH ₂ C ₇ F ₁₅ | 1/4 | CHCl ₃ Rückfluß | 100 | 1,4 | 2 | 717 | 1,04 | -51 bis -42 | 1,264 | 1/1,5 |
| 9 | 1,4-Cyclohexandiol | —CH ₂ OCH ₂ C ₇ F ₁₅ | 1/4 | 105-110 | 99 | 1,8 | 2 | 880 | 1,05 | -42 bis -32 | 1,256 | 1/2 |
| 10 | 1,1,6,6-Tetrahydro- perfluorhexandiol | —CH ₂ OCH ₂ C ₇ F ₁₅ | 1/4,6 | 80 | 90 | 2,4 | 2 | 1226 | 1,32 | -72 bis -58 | 1,347 | 1/1,5 |
| 11 | Trimethylolpropan | —CH ₂ OCH ₂ C ₇ F ₁₅ | 1/6 | 85-90 | 100 | 2,2 | 3 | 1050 | 1,05 | nicht fest- stellbar | 1,355 | 1/2 |
| 12 | 1,2,6-Hexantriol | —CH ₂ OCH ₂ C ₇ F ₁₅ | 1/6 | 80 | 99,9 | 1,9 | 3 | 920 | 1,07 | nicht fest- stellbar | — | 1/2 |

| Beisp. Nr. | Initiator Alkohol, R(OH) _n | W-R _f |  | Aus- gangs- Molver- hältnis Alkohol/ Epoxid | Reaktions- temp., °C | Epoxid- Umwand- lung | m | n | Hydroxyl- Äquivalent- gewicht | Tg. °C | Tm, °C | Index n _D ²⁰ | Verhältnis von Φ DS zu Φ ₂ Bu ₂ Sn ^{a)} | |
|---------------|--|---|---|--|-------------------------|----------------------------|------|---|-------------------------------------|--------|----------------------------|---------------------------------------|---|---------------------|
| 13 | 1,2,6-Hexantriol | -CH ₂ -O- | | 1/4 | 83 | 82 | 1,6 | 2 | 451 | 1,04 | -45 bis -40 | kein | 1,465 | 1/1,5 |
| 14 | 1,2,6-Hexantriol | -CH ₂ OCH ₂ (CF ₃) ₂ H | | 1/4 | 60-70 | - | 1,8 | 2 | 737 | 1,02 | -63 bis -54 | kein | 1,3726 | 1/1 |
| 15 | Allylalkohol | -CF ₃ | | 1/30 | THF Rückfluß | 82,6 | 13,0 | 1 | - | 1,90 | -74 bis -84 | kein | 1,440 | 1/1 |
| 16 | 1,6-Hexandiol | -CH ₂ OCH ₂ CF ₃ | | 1/4 | 90 | 96,8 | 1,6 | 2 | 309 | 1,09 | -66 bis -58 | kein | 1,406 | 1/1 |
| 17 | 1,6-Hexandiol |  -CH ₂ O-C(=O)-F | | 1/4 | 80 | 95 | 1,8 | 2 | 736 | 1,03 | -22 bis -14 | kein | 1,381 | 1/1,1 ^{b)} |
| 18 | 1,6-Hexandiol | 1/1-CH ₂ CH ₂ CH ₂ / -CH ₂ OCH ₂ C ₆ F ₁₃ | | 1/4 | 80 | 97,6 | 1,9 | 2 | 555 | 1,04 | -64 bis -56 | kein | 1,379 | 1/1,5 |
| 19 | Carbowax 400 ^{c)} | -CH ₂ OCH ₂ C ₆ F ₁₃ | | 1/2 | 90 | 92,5 | 2,0 | 2 | 1090 | 1,15 | -56 bis -47 | -29 | 1,372 | 1/1,1 |
| 20 | Q4-3667 ^{d)} | -CH ₂ OCH ₂ C ₆ F ₁₃ | | 1/4 | 80-90 | 94,4 | 1,4 | 2 | 1240 | - | -76 bis -58 | +1 | 1,404 | 1/1,1 |
| 21 | PCP-0200 | -CH ₂ OCH ₂ C ₆ F ₁₃ | | 1/4 | 80-90 | 99,9 | 2,0 | 2 | 1040 | 1,05 | -64 bis -53 -41 bis -30 | +35 | 1,381 | 1/1,1 |

Anm.:

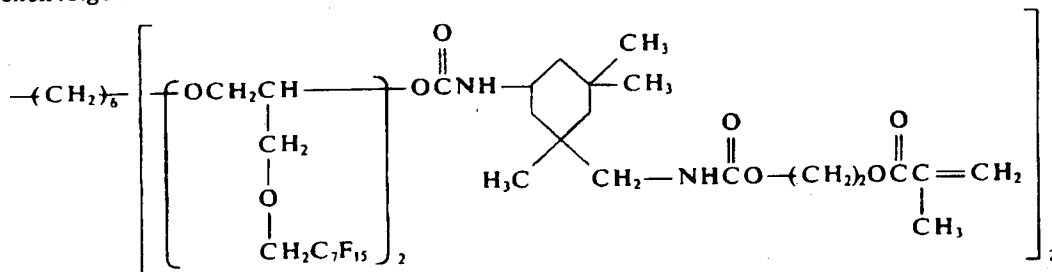
^{a)} Diphenyldibutyl-Zinn.^{b)} HSbF₆ · 6 H₂O verwendet an Stelle von Phenyldisulfon.^{c)} Polyoxyäthylenglycol, MG = 400.^{d)} Diorganopolysiloxandiol.

65 60 55 50 45 40 35 30 25 20 15 10 5

Die folgenden zusätzlichen Beispiele erläutern die Herstellung der erfindungsgemäßen fluorkohlenstoffsubstituierten Polyätherurethanacrylate.

Beispiel 22

30 g des Fluorkohlenstoffpolyols gemäß Beispiel 2 werden mit 1 Äquivalent (7,5 g) destilliertes Isophorondiisocyanat versetzt und sorgfältig vermischt. Sodann wird das Gemisch in einem Walzenmischer behandelt, bis das Infrarotspektrum keinen Peak bei 3,10 μm mehr aufweist, der der Hydroxylgruppe zuzuordnen ist. Dafür sind etwa 2 Stunden erforderlich. Hierauf wird das Gemisch mit 1 Äquivalent (4,40 g) destillierter Methacrylsäure-2-hydroxyäthylester versetzt und weiter im Walzenmischer behandelt, bis das Infrarotspektrum nicht mehr den Absorptionspeak bei 4,2 μm aufweist, der der Isocyanatgruppe zuzuordnen ist. Gleichzeitig zeigt das Infrarotspektrum einen Peak bei 5,84 μm , der der Urethangruppe zuzuordnen ist. Auch für diese Umsetzung sind etwa 2 Stunden erforderlich. Das erhaltene Fluorkohlenstoffätheracrylat ist ein reines, sehr viskoses Öl, das im wesentlichen folgende Strukturformel aufweist:



10 Teile des vorstehend erhaltenen Fluorkohlenstoffätheracrylates werden mit einem Gewichtsteil 1,1-Dihydroperfluorooctylmethacrylat zur Verminderung der Viskosität des Gemisches und mit 0,01 Teilen Diäthoxyacetophenon als Photoinitiator versetzt und sorgfältig vermischt. Sodann wird das Gemisch als 140 μm dicke Schicht zwischen zwei Schichten aus Polyester mit einer Dicke von 50 μm gegossen. Bei der Belichtung mit einer Xenon/Quecksilberbogenlampe wird die Schicht innerhalb 1 Minute zu einem zähen, biegsamen, klaren Film ausgehärtet, der einen Brechungsindex von 1,402, eine Zugfestigkeit von 85,4 kg/cm^2 und eine Bruchdehnung von 9,4% aufweist.

Beispiele 23–25

Beispiel 22 wird mit der Änderung wiederholt, daß verschiedene der in Tabelle I aufgeführten Fluorkohlenstoffpolyole eingesetzt werden. Die Ergebnisse dieser weiteren Versuche sind in Tabelle II zusammengefaßt. Isophorondiisocyanat, Methacrylsäure-2-hydroxyäthylester und Diäthoxyacetophenon als Photoinitiator wurden wie in Beispiel 22 verwendet.

Tabelle II

| Beispiel Nr. | Fluorkohlenstoffpolyol | Verdünnung Monomer | Eigenschaften des gehärteten Polymerisates | | |
|--------------|------------------------|--|--|--------------------------------|----------------|
| | | | Brechungsindex n_D^{25} | Zugfestigkeit kg/cm^2 | Bruchdehnung % |
| 23 | Beispiel 9 | 10% 1,1-Dihydroxyperfluorooctylmethacrylat | 1,395 | 145 | 14,4 |
| 24 | Beispiel 6 | 10% 1,1-Dihydroxyperfluorooctylmethacrylat | 1,411 | 155 | 40,8 |
| 25 | Beispiel 11 | 10% 1,1-Dihydroxyperfluorooctylmethacrylat | 1,397 | 77 | 6,7 |

Beispiele 26 bis 29

Beispiel 22 wird mit der Änderung wiederholt, daß die Herstellung des stark fluorierten Fluorkohlenstoffsubstituierten Polyätherurethanacrylats durch Erhitzen des Umsetzungsgemisches mit einer Infrarotlampe in einem Walzenmischer durchgeführt wird. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Tabelle III zusammengefaßt.

Tabelle III

| Beispiel Nr. | Fluorkohlenstoffpolyol | Verdünnung Monomer | Eigenschaften des gehärteten Polymerisates | | | |
|--------------|------------------------|--|--|--------------------------------|----------------|----|
| | | | Brechungsindex n_D^{25} | Zugfestigkeit kg/cm^2 | Bruchdehnung % | |
| 26 | Beispiel 14 | 10% 1,1-Dihydroxyperfluorooctylmethacrylat | 1,433 | 120 | 46,8 | 10 |
| 27 | Beispiel 3 | 10% 1,1-Dihydroxyperfluorooctylmethacrylat | 1,398 | 41,3 | 27,6 | |
| 28 | Beispiel 11 | 10% 1,1-Dihydroxyperfluorooctylmethacrylat | 1,431 | 145 | 28 | |
| 29 | Beispiel 2 | keines | 1,402 | 20 | 12,8 | |

Beispiel 30

Zur Herstellung eines Fluorkohlenstoffpolyätherurethanacrylates werden 20 Teile des Fluorkohlenstoffdiols gemäß Beispiel 2 und 3, 19 Teile technisches Isocyanatoäthylmethacrylat etwa 2 Stunden in einem Walzenmischer vermischt. Die erhaltene Verbindung weist einen Infrarot-Absorptionspeak bei $5,84 \mu\text{m}$ auf, der der Urethangruppe zuzuordnen ist. Ein ohne Zusatz von verdünnenden Monomeren hergestellter gehärteter Film besitzt einen Brechungsindex von 1,388, eine Zugfestigkeit von 60 kg/cm^2 und eine Bruchdehnung von 2%.

Beispiel 31

10 Teile des in Beispiel 2 beschriebenen Fluorkohlenstoffätheracrylates werden mit 3 Teilen 1,1-Dihydroperfluorooctylmethacrylat verdünnt und in Form eines Filmes polymerisiert, der einen Brechungsindex von 1,408, eine Zugfestigkeit von 133 kg/cm^2 und eine Bruchdehnung von 36% aufweist.

Beispiel 32

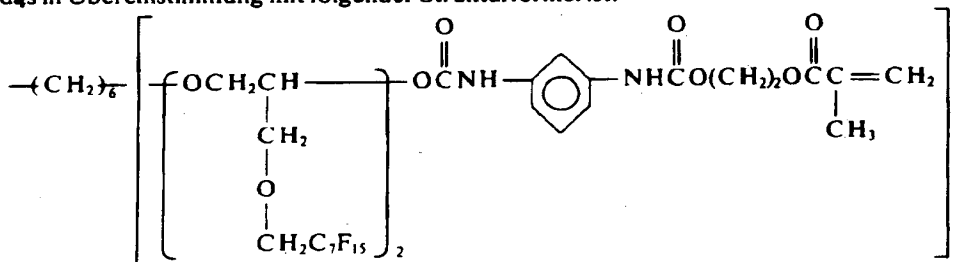
Durch Verdünnen von 10 Teilen Fluorkohlenstoffätheracrylat gemäß Beispiel 22 mit 5 Teilen 1,1-Dihydroperfluorooctylmethacrylat und Polymerisieren des erhaltenen Gemisches wird ein Film erhalten, der einen Brechungsindex von 1,397, eine Zugfestigkeit von $78,4 \text{ kg/cm}^2$ und eine Bruchdehnung von 82% aufweist.

Beispiel 33

Das in Beispiel 22 hergestellte Fluorkohlenstoffätheracrylat wird mit 10 Gewichtsprozent des Acrylatesters statt des Methacrylatesters von 1,1-Dihydroperfluorooctylalkohol verdünnt und als $140 \mu\text{m}$ dicker Film zwischen zwei Polyesterfolien gegossen. Der gehärtete Film besitzt einen Brechungsindex bei 25°C von 1,413, eine Zugfestigkeit von $78,4 \text{ kg/cm}^2$ und eine Bruchdehnung von 29%.

Beispiel 34

Beispiel 22 wird mit der Änderung wiederholt, daß eine äquivalente Menge Toluol-2,4-diisocyanat anstelle von Isophorondiisocyanat verwendet wird. Das erhaltene Fluorkohlenstoffätheracrylat besitzt ein Infrarotspektrum, das in Übereinstimmung mit folgender Strukturformel ist:



Bei der Polymerisation des Fluorkohlenstoffätheracrylates ohne Verwendung eines verdünnenden Monomeren wird ein gehärteter Film mit einem Brechungsindex bei 25°C von 1,408, einer Zugfestigkeit von 65 kg/cm^2 und einer Bruchdehnung von 42% erhalten.

Beispiel 35

Durch Vermischen von 4 g des Fluorkohlenstoffätheracrylates gemäß Beispiel 2 mit 2 g 1,1-Dihydroxyperfluorooctylacrylat, 2 g 1,6-Tetrahydroperfluorhexandioldiacrylat, 0,8 g N-Vinyl-2-pyrrolidon und 0,5 g Diäthoxyacetophenon wird eine Fluorkohlenstoffätheracrylate enthaltende, rasch durch Strahlung härtbare Masse erhalten. Die Masse wird auf einen Polyvinylchloridfilm aufgetragen. Bei der Belichtung an der Luft mit ultravioletter Strahlung von 1 Joule/cm^2 aus zwei 200 Watt Mitteldruckquecksilberlampen (Hanovia) härtet die Masse in 0,5 Sekunden zu einer klaren zähen Beschichtung.

Beispiel 36

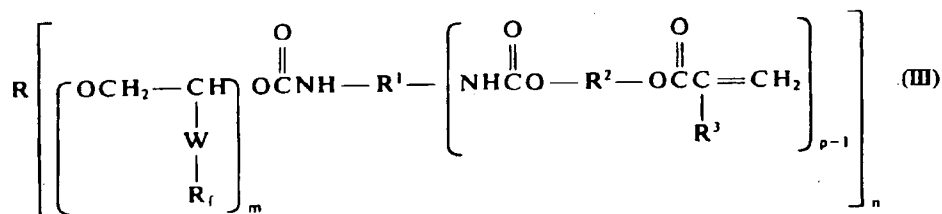
Eine Probe des in Beispiel 22 beschriebenen Fluorkohlenstoffätheracrylates wird unter Verwendung einer Nr. 14 drahtgewundenen Schiene auf eine Polyesterfolie mit einer Dicke von 50 µm aufgebracht. Eine dünne Polyimidfolie (etwa 12,5 µm) wird mit einer Druckwalze über die Beschichtung gewalzt. Sodann wird die Probe mit einem Elektronenstrahl bei 1,05 kV und 2,5 Milliampere 8 Sekunden bestrahlt. Die Beschichtung ist nach dieser Behandlung vollständig gehärtet.

Beispiel 37

Eine Probe von 1 g des in Beispiel 22 beschriebenen Fluorkohlenstoffätheracrylates wird unter leichtem Erwärmen mit 25 mg Azobisisobutyronitril vermischt, bis sich der Initiator gelöst hat. Sodann wird eine Schicht mit einer Dicke von 140 µm zwischen zwei Schichten Polyester mit einer Dicke von 50 µm gegossen. Die Probe wird bei 65°C 15 Stunden gehärtet. Nach dieser Zeit ist die Probe ausgehärtet.

Patentansprüche

1. Durch Strahlung härtbare Masse, gekennzeichnet durch einen Gehalt an einem Polyätherurethanacrylat mit Fluorkohlenstoff-Substituenten, wobei das Polyätherurethanacrylat die allgemeine Formel III besitzt



in der

R den Rest einer hydroxylgruppenhaltigen Verbindung mit n Hydroxylgruppen, die mit einer epoxygruppenhaltigen Verbindung umgesetzt wurde,

n eine ganze Zahl im Wert von 1 bis 6,

W einen zweiwertigen Brückenrest oder eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Einfachbindung,

R_f einen einwertigen stark fluorierten aliphatischen Aryl- oder Alkarylrest, der 35 bis 85 Gew.-% Fluor und gegebenenfalls Sauerstoff-, Stickstoff-, Brom- oder Chloratome enthält,

m eine ganze Zahl im Wert von 1 bis 20,

R¹ einen p-wertigen Rest eines organischen Polyisocyanats der allgemeinen Formel R¹(NCO)_p mit p = 2 bis 4,

R² einen zweiwertigen gesättigten aliphatischen Rest mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen und gegebenenfalls einem oder zwei nicht benachbarten Sauerstoffatomen in der Kette und

R³ ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe bedeuten, wobei die Masse gegebenenfalls einen radikalischen Polymerisationsinitiator im Bereich von 0,01 bis 5 Gewichtsprozent, bezogen auf die gesamte polymerisierbare Masse, enthält, der bei Einwirkung von Energie freie Radikale freisetzt oder erzeugt.

2. Masse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Rest R der Rest einer hydroxylgruppenhaltigen Verbindung ist, die mit einer epoxygruppenhaltigen Verbindung und zusätzlich mit einem Oxacycloalkan umgesetzt wurde.

3. Masse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie einen durch aktinisches Licht aktivierbaren radikalischen Polymerisationsinitiator enthält.

4. Masse nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die hydroxylgruppenhaltige Verbindung ein aliphatischer Alkohol mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen und 1 bis 6 Hydroxylgruppen ist.

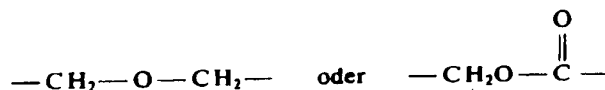
5. Masse nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Alkohole 1,6-Hexandiol und 1,4-Butandiol enthält.

6. Masse nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das den Rest R¹ enthaltende Polyisocyanat ein cycloaliphatisches oder aromatisches Diisocyanat ist.

7. Masse nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Diisocyanat Isophorondiisocyanat oder Toluoldiisocyanat ist.

8. Masse nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Rest R_f in der allgemeinen Formel III einen fluorierten Alkyl-, Alkoxyalkyl- oder einen Perfluoralkylrest der allgemeinen Formel C_nF_{2n+1} darstellt, wobei n einen Wert von 1 bis 12 aufweist.

9. Masse nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Rest W in der allgemeinen Formel III einen der Reste



darstellt.

10. Masse nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie ferner als Verdünnung olefinisch ungesättigte Monomere enthält.
11. Verwendung der Massen nach Anspruch 1 bis 10 zur Herstellung von nicht klebrigen Schutzüberzügen.
12. Verwendung der Massen nach Anspruch 1 bis 10 zum Verbinden von Lichtleitern und elektrooptischen Elementen.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -